

Воронцова Е.С., Кузнецова Ю.В., Ремпель С.В.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ИЗ НАНОЧАСТИЦ Ag_2S , СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ МПС

Аннотация. Методом химической конденсации синтезированы наночастицы Ag_2S в водном растворе. Для оценки влияния стабилизирующего агента использованы разбавленный и неразбавленный в спирте МПС, и различные молярные соотношения AgNO_3 к Na_2S . Из синтезированных коллоидных растворов Ag_2S несколькими способами изготовлены пленки. Коллоидные растворы и пленки изучались методами ДРС, оптической микроскопии и АСМ. Определена область стабильности коллоидного раствора сульфида серебра. Установлено, что размер частиц и распределение по размерам в пленках зависит от концентрации исходных реагентов. Предложен вариант создания тонких пленок с большим количеством агломератов, меньших по размеру, на поверхности подложки. Обнаружена самоорганизация наночастиц при формировании многослойной пленки диаметром от 0.5 до 15 мкм.

Ключевые слова: наночастицы сульфида серебра, триметоксисилан, метод химической конденсации, тонкие пленки, самоорганизация.

Abstract. Ag_2S nanoparticles were synthesized by the method of chemical condensation in an aqueous solution. To assess the effect of the stabilizing agent, diluted and undiluted in alcohol MPS and various molar ratios of AgNO_3 to Na_2S were used. The synthesized colloidal Ag_2S solutions were used to make films in several ways. The colloidal solutions and films were studied by dynamic light scattering, optical microscopy, and atomic force microscopy. The stability area of the colloidal Ag_2S solution was determined. It was found that the particle size and size distribution in the films depends on the concentration of the starting reagents. The method of creating a thin film with the smallest size of Ag_2S nanoparticles was developed. The self-organization of nanoparticles was discovered during the formation of a multilayer film with a diameter of particles from 0.5 to 15 μm .

Keywords: silver sulfide nanoparticles, trimethoxysilane, chemical condensation method, thin films, self-organization.

Введение

В настоящее время существует много способов создания веществ и материалов в нанокристаллическом состоянии. Особое внимание привлекают нанокристаллические полупроводниковые сульфиды [1], в том числе сульфид серебра (Ag_2S) [2, 3]. Ag_2S в наносостоянии представляет интерес благодаря возможности применения в оптоэлектронике, фотовольтаике и медицине [4-6]. Тонкие пленки Ag_2S используются в фотогальванических элементах и фотохимических ячейках [7, 8], в ИК-детекторах [9], преобразователях солнечной энергии [10]. Свойства Ag_2S изменяются в зависимости от размера и морфологии наночастиц, которые, в свою очередь, зависят от способа синтеза. В данной работе использован эффективный и воспроизводимый способ

получения стабилизированных коллоидных наночастиц Ag_2S , покрытых (3-меркаптопропил) триметоксисиланом (МПС).

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния стабилизирующего агента МПС, разбавленного и неразбавленного в спирте, на распределение частиц по поверхности подложки, а также влияния молярных соотношений AgNO_3 к Na_2S на распределение частиц Ag_2S по размерам.

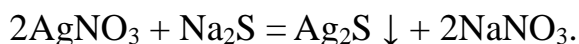
Образцы и методики эксперимента

Химические вещества

Для синтеза использовали (3-меркаптопропил) триметоксисилан (MPS, > 95%) $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ от Sigma Aldrich, этанол (EtOH), нитрат серебра (AgNO_3) и сульфид натрия (Na_2S). Все химикаты аналитической чистоты (А.С.С) и использовались без дальнейшей очистки. Для приготовления образца использовалась дистиллированная вода.

Синтез наночастиц Ag_2S

Наночастицы Ag_2S в водном растворе синтезированы методом химической конденсации, который основан на реакции обмена между AgNO_3 и Na_2S [11]. Общее молекулярное уравнение можно записать следующим образом:



Для синтеза наночастиц использовалось молярное отношение МПС к раствору Ag_2S как 0.25:1. Для оценки влияния стабилизирующего агента в получении тонких пленок использовался разбавленный и неразбавленный в спирте МПС. Для оценки влияния концентраций растворов AgNO_3 и Na_2S на синтез наночастиц Ag_2S молярное отношение AgNO_3 к Na_2S изменяли следующим образом: 1.25:0.625; 2.5:1.25; 5:2.5.

Таблица 1 – Соотношение молярных концентраций растворов AgNO_3 и Na_2S

Образец	Условия синтеза исходных растворов	Ag_2S :МПС
Ag_2S -1	5 мл AgNO_3 5мМ + 5 мл Na_2S 2.5мМ + МПС	1:0.25
Ag_2S -2	5 мл AgNO_3 1.25мМ + 5 мл Na_2S 0.625 мМ + МПС	
Ag_2S -3	5 мл AgNO_3 2.5мМ + 5 мл Na_2S 1.25 мМ + МПС	

Получение тонких плёнок

В качестве подложки использованы покровные стекла из прозрачного бесцветного силикатного стекла марки Апекслаб, квадратной формы, размером 24x24 мм и толщиной 0,13-0,17 мм.

Для получения образцов Ag_2S -1, Ag_2S -2, Ag_2S -3 стеклянную подложку поместили на дно стакана с коллоидным раствором и оставили на 7 дней, затем подложки высушили, промыли дистиллированной водой и еще раз высушили.

В следующей серии образцов проводились эксперименты по послойному нанесению МПС и Ag_2S на подложку. Для создания тонких пленок образцов Ag_2S -4, Ag_2S -5, Ag_2S -6 условия синтеза исходных растворов в коллоидной системе были такими же, как у образца Ag_2S -2.

Для приготовления образцов Ag_2S -4, Ag_2S -5 применен метод подвижного мениска [12]. Метод заключается в осаждении частиц дисперсной фазы на стеклянную подложку, которая погружена в раствор под углом 45° к поверхности жидкости. Для создания образца Ag_2S -4 капнули на подложку смесь МПС в спирте и дали высохнуть. Затем поместили в стакан с коллоидным раствором под углом 45° на 7 дней. Для создания образца Ag_2S -5 капнули на подложку воду, а следом – неразбавленный МПС и дали высохнуть. Подложку поместили в стакан с коллоидным раствором под углом 45° на 7 дней.

Процедуру приготовления образца Ag_2S -6 можно считать вариантом создания многослойной пленки. Первым этапом капнули на подложку коллоидный раствор и дали высохнуть. Затем капнули на подложку неразбавленный МПС и также дали высохнуть. Повторили данную процедуру четыре раза в течении 7 дней.

Методы исследования

Гидродинамический диаметр D_h , распределение по размерам и дзета-потенциал наночастиц Ag_2S в растворе измеряли методом динамического рассеяния света, на Zetasizer Nano ZS (Malvern) при 25°C . Nano ZS содержит He-Ne-лазер мощностью 4 мВт, работающий на длине волны 633 нм. Рассеянный свет регистрируется под углами 13 или 173° . Образцы помещали в стандартные одноразовые капиллярные ячейки и кюветы из полистирола для измерения дзета-потенциала и размера, соответственно. Все измерения повторены 3 раза для хорошей статистики результата.

Полученные образцы тонких пленок были изучены с помощью оптического микроскопа Leica DM2500, оснащенным мощным осветителем 100 Вт и методом полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью научного технического комплекса NTEGRA Prima II.

Результаты и обсуждение

Динамическое рассеяние света измеряет зависящие от времени флуктуации интенсивности рассеянного света, возникающие из-за того, что частицы испытывают броуновское движение [13, 14]. Скорость этого броуновского движения измеряется и называется коэффициентом поступательной диффузии D . Этот коэффициент диффузии преобразуется в гидродинамический диаметр частиц D_H с использованием уравнения Стокса-Эйнштейна. Размер частиц был выбран в качестве параметра качественного отклика на изменение концентраций $AgNO_3$ и Na_2S .

При изучении образцов Ag_2S -1, Ag_2S -2 и Ag_2S -3 методом динамического рассеяния света с помощью установки Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd) были получены данные по размеру и дзета-потенциалу наночастиц Ag_2S , которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Размер и дзета-потенциал наночастиц Ag_2S в водном коллоидном растворе

Образец	Размер наночастиц после синтеза, нм	Размер наночастиц через неделю после синтеза, нм	ζ , мВ
Ag_2S -1	2211 ± 938	–	15 ± 6
Ag_2S -2	66 ± 24	44 ± 15	29 ± 8
Ag_2S -3	56 ± 19	34 ± 14	30 ± 7

В растворе Ag_2S -1 после синтеза выпал осадок. Для установления стабильного состояния образцов Ag_2S -2 и Ag_2S -3 потребовалось около семи дней, и через неделю после синтеза средний размер наночастиц в коллоидном растворе уменьшился почти в полтора раза. Эти растворы оказались наиболее стабильными из представленных. Значение дзета-потенциала при этом составило около 30 мВ, свидетельствуя о высокой стабильности образцов.

На графике зависимости молярной концентрации $AgNO_3$ от молярной концентрации Na_2S была определена область стабильности коллоидного раствора сульфида серебра (рисунок 1).

На рисунке 2 представлен вид поверхности тонкой пленки образца Ag_2S -5. Анализ изображений полученных пленок показал, что в зависимости от МПС и концентрации исходных компонентов в растворе меняется распределение частиц Ag_2S по размерам и распределение частиц по поверхности тонкой пленки. Количество частиц на поверхности образца больше в образце с разбавленным в спирте МПС. С увеличением концентраций $AgNO_3$ к Na_2S количество частиц на поверхности образца увеличилось.

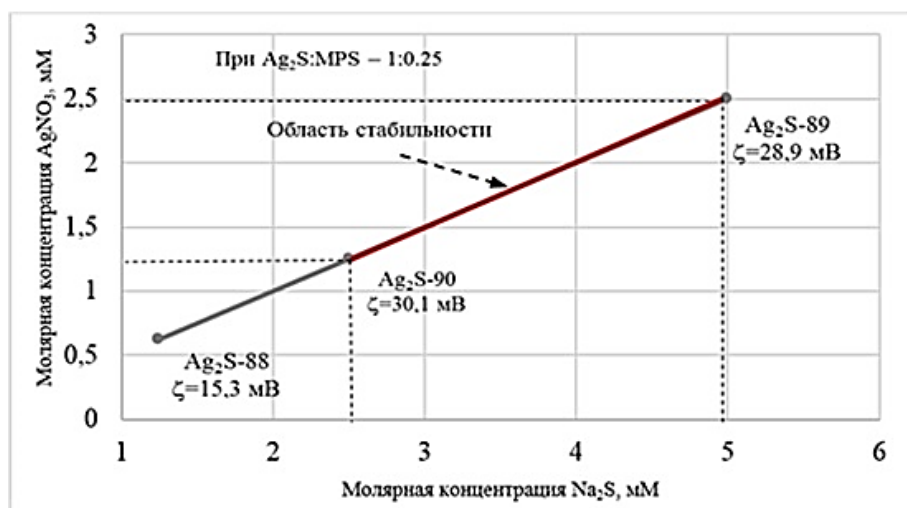


Рисунок 1 – Определение области стабильности коллоидного раствора, содержащего наночастицы Ag_2S .

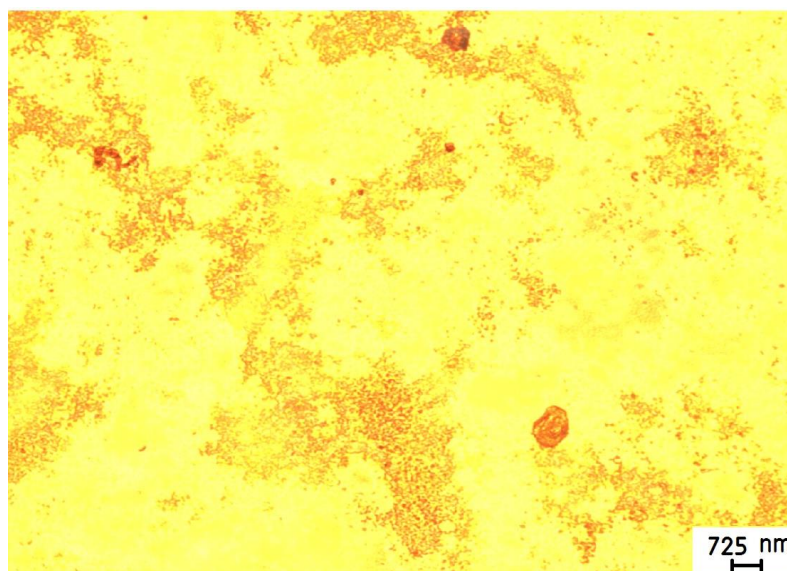


Рисунок 2 – Изображения образца Ag_2S -5 при увеличении в 20 раз

Особый интерес представляют образцы Ag_2S -4, Ag_2S -5, Ag_2S -6. На поверхности образцов появляются фрагменты в виде скоплений колец и полуколец (рис.3). Самоорганизация проявилась в процессе многослойного осаждения пленок. Размер представленных скоплений составляет от 0.5 до 15 мкм.

Для образцов Ag_2S -4 и Ag_2S -5 скопление колец и полуколец обнаружены на границе раздела сред (граница перехода части подложки, погруженной в коллоидный раствор, и не погруженной части подложки) или на границе формирования тонкой пленки. Это связано с интенсивностью конвективного потока (с уменьшением прихода частиц в зоне мениска). Этим же явлением можно объяснить и образование колец и полуколец в образце Ag_2S -6.

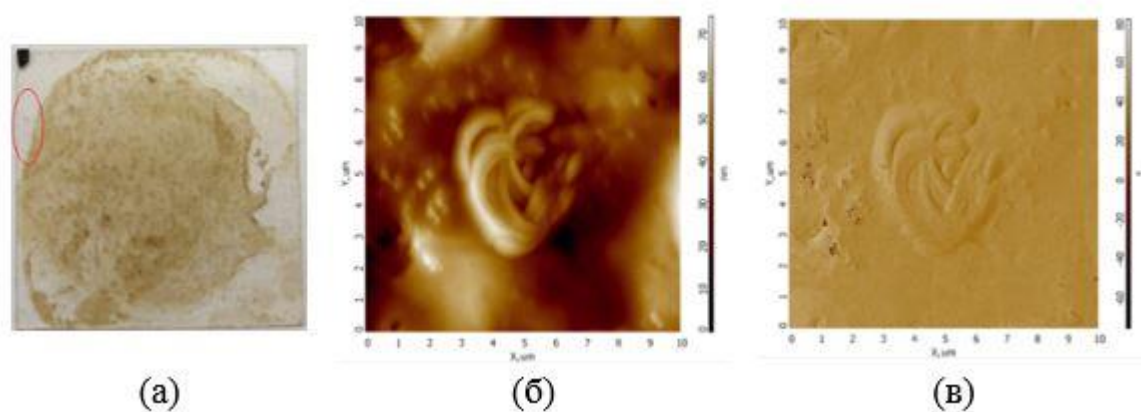


Рисунок 3 – Изображение полуколец на поверхности пленки, полученные методами: а) оптической микроскопии и полуконтактной АСМ:
б) рельеф поверхности; в) фазовый контраст

Возможный механизм формирования тубулярных структур в подобных образцах был объяснен в [15]. Взаимодействие между наночастицами Ag_2S состоит из электростатического отталкивания и притяжения Ван-дер-Ваальса. Если наночастицы преодолевают потенциальный барьер, они могут образовывать связанное состояние через силоксановые связи между молекулами МПС.

Для анализа СЗМ-изображений использована программа Image Analysis от компании NT-MDT Spectrum Instruments. Для выделения на СЗМ-изображении локальных объектов (частиц или зерен) использован метод сегментации по морфологическим водоразделам (Watershed) [16]. При использовании данного метода были получены данные по геометрическим параметрам наночастиц. Результат представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Размер агломератов тонких пленок

Образец	Диаметр агломератов пленки, нм
Ag_2S -4	159 ± 8
Ag_2S -5	93 ± 5
Ag_2S -6	122 ± 6

Анализ полученных данных показал, что наибольшее значение в процентном соотношении количества частиц в диапазоне наименьших значений диаметра частицы к общему числу частиц наблюдается в образце Ag_2S -5. Следовательно, предложенный вариант создания тонких пленок способствовал закреплению на поверхности подложки большого количества более маленьких

по диаметру частиц. В зависимости от использования, разбавленного и неразбавленного в спирте МПС, и молярных соотношений исходных растворов меняется распределение частиц Ag_2S по размерам и распределение частиц по поверхности тонкой пленки. Количество частиц на поверхности образца больше на образце с разбавленным в спирте МПС. Количество частиц на поверхности образца увеличивается с увеличением концентраций AgNO_3 и Na_2S . С увеличением концентрации AgNO_3 к Na_2S происходит укрупнение частиц.

Заключение

При синтезе коллоидного раствора с наночастицами Ag_2S в качестве стабилизирующего агента использованы молекулы МПС. В зависимости от концентраций AgNO_3 и Na_2S при синтезе наночастиц Ag_2S меняется распределение частиц Ag_2S по размерам и значение дзета-потенциала. Определена область стабильности коллоидного раствора сульфида серебра. Предложенный вариант создания тонких пленок с использованием неразбавленного в спирте МПС способствовал закреплению на поверхности подложки большого количества более маленьких по размеру частиц. Количество частиц на поверхности образца больше на образце с разбавленным в спирте МПС. При исследовании многослойных пленок обнаружена самоорганизация в виде скопления колец и полуколец на поверхности тонких пленок. Размер представленных скоплений составляет от 0.5 до 15 мкм.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда [проект №. 19-73-20012].

Библиографический список

1. Kuznetsova Y. V. Synthesis and optical properties of nanocomposite based on CdS nanoparticles in a silicon oxide matrix / Y. V. Kuznetsova, I. B. Dorosheva, S. V. Rempel // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2015, Is. 1. – P. 020054.
2. Rempel S. V. Reduction of colloidal Ag_2S to binary $\text{Ag}_{2-x}\text{S}/\text{Ag}$ nanoparticles under UV and visible irradiation / S. V. Rempel, Y. V. Kuznetsova, A. A. Rempel // Mendelev Communications. – 2018. – Vol. 28, Is. 1. – P. 96–98.
3. The irradiation influence on the properties of silver sulfide (Ag_2S) colloidal nanoparticles / S. V. Rempel, Yu. V. Kuznetsova, E. Yu. Gerasimov [et al.] // Physics of the Solid State. – 2017. – Vol. 59, Is. 8. – P. 1629–1636.
4. Influence of the size and charge of nonstoichiometric silver sulfide nanoparticles on their interaction with blood cells / S. V. Rempel, N. N. Aleksandrova, Yu. V. Kuznetsova [et al.] // Inorganic Materials. – 2016. – Vol. 52, Is. 2. – P. 101–105.

5. Perspectives for Ag₂S NIR-II nanoparticles in biomedicine: from imaging to multifunctionality / Y. Shen, J. Lifante, E. Ximendes [et al.] // *Nanoscale*. – 2019. – Vol. 11, Is. 41. – P. 19251–19264.
6. Label-free fluorometric assay for cytochrome c in apoptotic cells based on near infrared Ag₂S quantum dots / M. Cai, Caiping Ding, Xuanyu Cao [et al.] // *Analytica chimica acta*. – 2019. – Vol. 1056. – P. 153–160.
7. Electrodeposition of Ag₂S film from aqueous bath / C. D. Lokhande, P. S. Patil, V. S. Yermune, S. H. Pawar [et al.] // *Bulletin of Electrochemistry*. – 1990. – Vol. 6. – P. 842–844.
8. Some Physical Investigations on Ag₂S Thin Films Prepared by Sequential Thermal Evaporation / T. B. Nasrallah, H. Dlala, M. Amlouk [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2005. – Vol. 151, Is. 3. – P. 225–230.
9. Crystalline Structure and Phase Composition of Epi-taxially Grown Ag₂S Thin Films / D. Karashanova, K. Starbova, N. Starbov, N. Starbov [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol. 171, Is. 3/4. – P. 269–275.
10. Structural, Optical and Electrical Properties of Thermally Evaporated Ag₂S Thin Films / M. M. El-Nahass, A. A. M. Farag, E. M. Ibrahim, S. Abd-El-Rahman // *Vacuum*. – 2004. – Vol. 72, Is. 4. – P. 453–460.
11. Stabilization of Ag₂S nanoparticles in aqueous solution by MPS / Y. V. Kuznetsova, S. V. Rempel, I. D. Popov [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – Vol. 520. – P. 369–377.
12. Ершов А. Е. Коллоидные структуры с различной морфологией: синтез, оптические свойства и оптодинамические явления : спец. 01.04.05 «Оптика» : дис. ... канд. физ.-мат. наук / А. Е. Ершов ; Ин-т физики им. Л. В. Кирен. Сиб. отд-я Рос. акад. наук. – Красноярск, 2014. – 139 с.
13. Measuring sub nanometer sizes using dynamic light scattering / M. Kaszuba, D. McKnight, M. T. Connah [et al.] // *J. Nanoparticle Res.* – 2008. – Vol. 10. – P. 823–829.
14. Zero K. Dynamic depolarized light scattering / K. Zero, R. Pecora // *Dynamic Light Scattering*. – Boston : Springer MA, 1985. – P. 59–83.
15. Selforganization of nanoparticles in the system of silver-sulfide-mercaptopropylsilane / I. A. Balyakin, S. V. Rempel, Y. V. Kuznetsova [et al.]. – DOI <https://doi.org/10.1063/1.5002899> // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – Vol. 1886. – P. 020002.
16. Модуль обработки изображений Image Analysis P9 : справ. рук. – Москва : ИТ-МДТ, 2017. – 532 р.